

**DE3928845**

Publication Title:

PROTHESE

Abstract:

Abstract of DE3928845

Disclosed is a prosthesis implantable without the need for adhesive cement and which has a main body (34) cast from Co-Cr-Mo alloy and, applied to this, a thin protective metal-oxide film (36) produced by plasma spraying and subsequently made non-porous by hot isostatic pressing or mineral sealing (42). Applied to this protective film (36) by plasma spraying is a hydroxyapatite adhesive film (44).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



㉑ Anmelder:  
Böhler AG, 4005 Meerbusch, DE

㉒ Vertreter:  
Ostertag, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Ostertag, R.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart

㉓ Erfinder:  
Pauls, Jochen, Dipl.-Ing., 4005 Meerbusch, DE

㉔ Prothese

Eine zementfrei implantierbare Prothese hat einen aus Co-Cr-Mo-Legierung gegossenen Grundkörper (34) und eine auf diesen aufgebrachte dünne Metalloxid-Schutzschicht (36), die durch Plasmaspritzen hergestellt und anschließendes heißisostatisches Pressen oder mineralische Versiegelung (42) porenfrei gemacht ist. Auf diese Schutzschicht (36) ist eine Hydroxylapatit-Haftschrift (44) durch Plasmaspritzen aufgebracht.

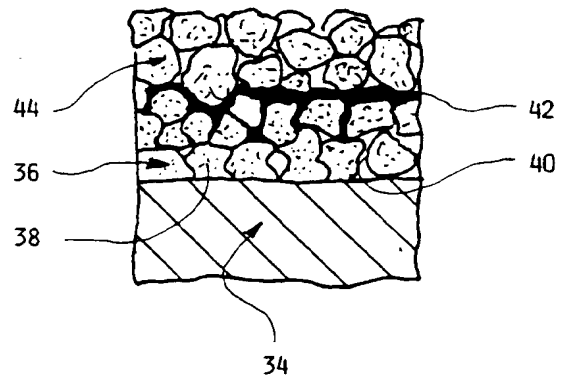


FIG. 3

Die Erfindung betrifft eine Prothese gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen.

Bei Prothesen, z. B. Hüftgelenkprothesen, unterscheidet man grob zwischen unter Verwendung von Knochenzement zu implantierenden Prothesen und zementfrei implantierbaren Prothesen. Die erste Prothesenart hat einen glatten Befestigungsschaft, der unter Verwendung von Knochenzement auf PMMA-Basis form-schlüssig mit der harten Außenschicht des Knochens (Compacta) verklebt wird. Die zementfrei implantierbaren Prothesen haben dagegen eine Oberflächenstruktur, an welcher sich neu bildendes Spongiosamaterial verhasen und verankern kann.

Um das Haften des Spongiosamaterials an einem metallischen Prothesen-Grundkörper zu verbessern, ist es auch bekannt, dessen Oberfläche mit einer mineralischen Beschichtung zu versehen, z. B. mit einer Hydroxylapatit-Schicht.

Zementfrei implantierbare Prothesen zeichnen sich durch gute Verträglichkeit und gute Belastbarkeit aus.

Da zementfrei implantierte Prothesen mit lebendem Gewebe in Kontakt stehen, kommen sie auch in Berührung mit Körperflüssigkeiten. Diese könnten über sehr lange Zeiträume hinweg, wie sie an sich bei zementfrei implantierten Prothesen erzielbar sind, da das sie umgebende Gewebe durch die mechanischen Wechselbelastungen zur dauernden Neubildung angeregt wird, das Metall des Grundkörpers chemisch angreifen.

Durch die vorliegende Erfindung soll daher eine Prothese gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1 so weitergebildet werden, daß ihr metallischer Grundkörper auch in sehr langen Zeiträumen nicht chemisch angegriffen wird.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß gelöst durch eine Prothese gemäß Anspruch 1.

Die erfindungsgemäße Prothese hat eine flüssigkeits-undurchlässige dünne Metalloxidschicht, welche den metallischen Grundkörper zuverlässig gegen elektrolytische Körperflüssigkeiten schützt. Da die Schicht dünn ist, kann sie auch scharfen Richtungsänderungen der Oberfläche des Grundkörpers folgen, so daß man weiterhin die gewünschten mechanischen Verankerungsflächen für gegen die Prothese wachsendes Spongiosamaterial hat. Da die thermisch aufgespritzte Metalloxidschicht zur Bildung einer Flüssigkeitssperre mineralisch versiegelt ist und/oder durch isostatisches Heißpressen porenfrei kompaktiert ist, kann man auch schlecht zugängliche Bereiche von Prothesen mit komplizierter Oberflächenstruktur, wie sie z. B. in der DE-OS 36 16 665 beschrieben ist mit dieser flüssigkeitsdichten Beschichtung versehen. Das Erzeugen einer gleichförmigen und dichten derartigen Schutzschicht ist auf die im Anspruch 1 angegebene Weise auch unter vertretbaren Kosten durchzuführen. Die Schutzschichten zeichnen sich durch gute Haftung auf der metallischen Unterlage und gute Elastizität und Schlagfestigkeit aus. Sie verwachsen auch schnell und dauerhaft mit Spongiosamaterial.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in Unteransprüchen angegeben.

Die Weiterbildungen der Erfindung gemäß den Ansprüchen 7 und 8 sind im Hinblick auf eine besonders kostengünstige Herstellung der Prothese von Vorteil. Mineralische Versiegelungen lassen sich ausgehend von einer wäßrigen Lösung eines Gels oder durch Auf-

schmelzen eines bei niederen Temperaturen schmelzenden Glases oder dergleichen sehr einfach herstellen, auch auf komplizierte Oberflächengeometrie aufweisenden Prothesen. Die Imprägnierung wird — ggf. unter Zugabe eines Trägermediums oder flüchtigen Bindemittels — einfach durch Tauchen oder Aufspritzen mit einer Spritzpistole auf die poröse Metalloxidschicht aufgebracht. Eine Versiegelung gemäß Anspruch 7 oder 8 eignet sich auch gut bei solchen Metalloxidschichten, die eine große Porosität (größer als 5%) aufweisen.

Die Weiterbildung der Erfindung gemäß Anspruch 9 erleichtert das Eindringen der Schmelzimprägnierung auch in feinporige Metalloxidschichten.

Wählt man gemäß Anspruch 11 bei der Herstellung der Prothese die Temperatur, bei welcher das heißisostatische Pressen erfolgt, bei etwa 1400°C und den Druck für das Pressen bei etwa 2000 Bar, so werden die einzelnen Partikel, die die thermisch gespritzte Metalloxidschicht bilden, ausreichend an der Oberfläche angeschmolzen, um eine Verschiebbarkeit dieser Partikel in der Schicht zur Bildung einer durchgehenden porenfreien Schicht zu gewährleisten, andererseits wird aber der metallische Grundkörper noch nicht in seiner Festigkeit ernsthaft beeinträchtigt und behält seine eine Vielzahl von kleinen Verankerungsflächen vorgegebene Oberflächengeometrie.

Nachstehend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. In dieser zeigt

**Fig. 1** eine seitliche Ansicht des oberen Endes eines Oberschenkelknochens mit einer zementfreien implantierten Prothese, wobei ein Teil der Compacta und der Spongiosa weggebrochen ist, um die Verankerungsstruktur der Prothese zeigen zu können;

**Fig. 2** eine stark vergrößerte Ansicht eines Abschnittes eines Verankerungspfeilers der in **Fig. 1** gezeigten Prothese; und

**Fig. 3** einen nochmals stark vergrößerten Schnitt durch die Randschichtstruktur eines in spezieller Weise oberflächenbehandelten Verankerungspfeilers.

**Fig. 1** zeigt den oberen Endabschnitt eines Oberschenkelknochens **10**. Die feste Außenschicht des Oberschenkelknochens **10** ist so weggebrochen, daß man ein ähnliches Fenster **12** erhält, wie es zum Einsetzen der Prothese vom Operateur ausgesägt wird.

Unter der Compacta liegt durch eine Pünktelung angedeutetes Spongiosamaterial **14**, welches in Wirklichkeit eine faserige Struktur mit den Kraftübertragungslinien folgenden Trabekeln **16** hat, die in einer obersten nicht weggebrochenen Teilschicht des Spongiosamaterials gezeigt sind.

In das obere Knochenende ist eine insgesamt mit **18** bezeichnete Prothese eingesetzt. Zu dieser gehört eine Tragwand **20**, welche im wesentlichen die Form eines doppelt abgewinkelten Teiles hat, mit einem Wandabschnitt **22**, der zum Trochanter minor verläuft, und mit einem zweiten Wandabschnitt **24**, der einen bündigen Anschluß zum Adamschen Bogen herstellt. Die Tragwand **20** stellt somit eine Kappe dar, welche beim oberen Knochenende die Compacta ersetzt und das Spongiosamaterial **14** umgibt.

An die Oberseite der Tragwand **20** ist ein Zapfen **26** angeformt, an welchem eine aus Keramik gefertigte, außen polierte Gelenkkugel **28** befestigt ist. Diese arbeitet mit einer am Becken zu implantierenden Gelenkpfanne zusammen, die in der Zeichnung nicht wiedergegeben ist.

Von der Unterseite der Tragwand **20** verläuft eine

Vielzahl angeformter Verankerungspfeiler 30 nach innen in das Spongiosamaterial 14 hinein. Die Grunderstreckungsrichtung der Verankerungspfeiler 30 ist im wesentlichen parallel zur Achse des Zapfens 26 und liegt somit in der Hauptbelastungsrichtung. Entsprechend dem Verlauf der trabekulären Trajektorien sind die einzelnen Verankerungspfeiler 30 etwas gekrümmt. Die freien Enden der Verankerungspfeiler 30 enden unter Abstand vor der Compacta.

Die Verankerungspfeiler 30 weisen jeweils eine Vielzahl axial aufeinanderfolgender Verankerungsbünde 32 auf. Diese sind im wesentlichen unter gleichem Abstand im Spongiosamaterial 14 verteilt, welches nach dem Implantieren der Prothese 18 zwischen die Verankerungspfeiler 30 gewachsen ist und somit gestreckte säulenförmige Räume erfüllt.

Die ringförmigen Stirnflächen der Verankerungsbünde 32, ihr axialer Abstand, die Dicke ihres Kernabschnittes und die Länge, die Anzahl und der Abstand der Verankerungspfeiler 30 sind insgesamt so bemessen, daß die lokalen Belastungen in der Spongiosa nach dem Einheilen der Prothese nicht so groß sind, daß eine bleibende Schädigung der Spongiosa eintritt, andererseits aber auch nicht so klein sind, daß dies für die ständige Erneuerung der Spongiosa erwünschten mechanischen Reize ausbleiben.

Das Prothesenteil 18 wird so hergestellt, daß man zunächst einen Rohling aus Co-Cr-Mo-Biologierung gießt und diesen nach Entfernen der Gießform auf herkömmliche Weise zunächst so reinigt, daß die Oberflächen metallisch rein, insbesondere fettfrei sind.

Diese Reinigung erfolgt z. B. dadurch, daß man den Rohling in einem Luftumwälzofen ca. eine Stunde auf 420°C erhitzt. Hierdurch werden Verunreinigungen an der Oberfläche oxidiert.

Anschließend wird der Grundkörper mechanisch gestrahlt unter Verwendung scharfkantigen  $Al_2O_3$ -Strahlgutes mit einer Partikelgröße von etwa 0,1 mm. Das Strahlgut wird mit 3 bar aus einer 8 mm-Strahldüse mit einem Kegelöffnungswinkel von 35° aus 30 cm Abstand gegen das Gußteil gerichtet.

Auf die so präparierte Oberfläche des Gußstückes wird durch Plasmaspritzen in einer Hochgeschwindigkeits-Plasma-Spritzanlage eine etwa 50 µ bis etwa 350 µ starke Keramik-Mischschicht aus 60 Gew.-%  $Al_2O_3$  und 40 Gew.-%  $TiO_2$  aufgespritzt. Das gespritzte Pulver ist agglomeriert und hat eine Körnung von etwa 45 µ bei einem Durchmesser der einzelnen Partikel von 5,6 µ.

Das Plasmaspritzen erfolgt unter Verwendung eines Argon/Wasserstoffgemisches. Die Porosität der aufgespritzten Schicht beträgt 2 Vol.-%, ihre dicht 3,6 g/cm<sup>3</sup>.

Das Aufbringen der Keramikschicht kann statt durch Plasmaspritzen auch durch Flammshockspritzen erfolgen.

Von dem mit der Keramikschicht versehenen Grundkörper werden lose Partikel anschließend entfernt, z. B. durch Ultraschallreinigung oder nochmaliges Strahlen mit feinen  $Al_2O_3$ -Partikeln.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, hat die Keramikschicht 36 einzelne zusammengesinterterte Körner 38 und zwischen diesen verbliebene Poren 40. Letztere sind in Fig. 3 übertrieben groß dargestellt, nehmen in der Praxis erheblich weniger Raum ein, z. B. die oben angesprochenen 2 Vol.-%.

Eine poröse Keramikschicht saugt sich nach dem Implantieren der Prothese aufgrund des Kapillareffektes mit Körperflüssigkeit voll, welche somit bis an die zuvor extrem gereinigte Oberfläche des metallischen Grund-

körpers 34 gelangen kann. Dieser kann dann langfristig elektrolytisch angegriffen werden, was einerseits im Hinblick auf die Rückwanderung von Metallionen ins körpereigene Gewebe, andererseits im Hinblick auf 5 Fraßunterwanderung der Keramikschicht von Nachteil ist. Um dem zu begegnen, werden die zwischen den Körnern 38 verbleibenden Poren 40 durch eine Sperrschicht 42 verschlossen. Diese Sperrschicht kann durch eine Verkieselungs-Imprägnierung, eine Schmelz-Imprägnierung oder durch Kompaktieren der äußersten Körnerlagen durch heißisostatisches Pressen gebildet sein, wie nachstehend nun genauer beschrieben wird.

Zur Verkieselungs-Imprägnierung wird der die Keramikschicht 36 tragende Grundkörper 34 in eine wäßrige Silikatlösung (z. B. Wasserglaslösung) getaucht. Diese kann zusätzlich ein physiologisches Netzmittel wie Porin enthalten. Beim Eintauchen dringt die Silikatlösung aufgrund des Kapillareffektes in die Poren 40 ein. Der Grundkörper 34 mit der nun mit Silikatlösung vollgesaugten Keramikschicht 36 wird anschließend etwa 15 5 Minuten bei 100°C in Naßdampf behandelt. Hierbei härten die Silikate durch Verkieselung aus. Anschließend wird die Sperrschicht 42 auf Lochfreiheit untersucht, z. B. dadurch, daß man die Prothese in einen Elektrolyten eintaucht und den Strom zwischen dem metallischen Grundkörper 34 und einer ebenfalls in den Elektrolyten eintauchenden Gegenelektrode mißt. Ist die Sperrschicht 42 nicht fehlerfrei, kann der Schritt der Sperrschichtbildung einfach nochmals wiederholt werden.

Es versteht sich, daß man die Silikatlösung statt durch Tauchen auch durch Aufspritzen mit einer Spritzpistole auf die Keramikschicht 36 bringen kann.

Bei der Schmelz-Imprägnierung wird ein bei niederen 35 Temperaturen härtpbares mineralisches Sperrmittel fein verteilt in ein Trägermaterial eingebracht. Beispiele hierfür sind:

eine niederschmelzende Glassorte wie Lötglas in Form einer feinen Fritte suspendiert in Wasser; Trockenglas von Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Spinell, Zirkonoxid oder Titanoxid suspendiert in Wasser; feingemahlene Fritten der vorgenannten Oxide oder Glasfritten suspendiert in einem Gasstrom. Diese Sperrmittel, denen noch Netzmittel und/oder Flußmittel (feinstgemahlen) zugesetzt sein können, werden wieder durch Tauchen oder Spritzen bzw. Pulverbeschichtungsverfahren auf die Keramikschicht 36 aufgebracht. Bei einer Temperatur, die zum Abspalten des Restwassers des Trockengels bzw. zum Schmelzen des mineralischen Sperrmittels ausreicht, wird der die imprägnierte Keramikschicht 36 tragende Grundkörper etwa 30 Minuten lang behandelt. Typische Behandlungstemperaturen für Fritten aus feingemahlenem Glas liegen bei etwa 300 bis 320°C, typische Temperaturen für das Aushärten von Metalloxid-Trockengelen bei etwa 220 bis 230°C. Auch bei der Schmelzimprägnierung dringt das Sperrmittel durch Kapillareffekt in die Poren 40 ein und verschließt die an der Oberfläche liegenden Poren. Ob die Sperrschicht 42 lochfrei ist, wird wieder wie oben geschildert geprüft. Enthält die Sperrschicht 42 Fehler, kann der Schritt der Sperrschichtbildung einfach wiederholt werden.

Beim heißisostatischen Pressen wird die Sperrschicht 42 durch Kompaktieren der Keramikschicht 36 selbst hergestellt, was den Vorteil hat, daß man keine zusätzliche Materialkomponente einführt. In einem ersten bei verhältnismäßig niedriger Temperatur erfolgenden Arbeitsschritt wird die Oberfläche der Keramikschicht 36

"provisorisch" geschlossen, z. B. durch die oben näher geschilderte Verrieselungsimprägnierung. Die so erhaltene Schichtstruktur wird durch heißisostatisches Pressen bei 1400°C und 200 bar in einem Autoklaven kompaktiert, wobei ein Edelgas wie Argon oder Helium als Schutzgas verwendet werden. Druck und Temperatur werden im Autoklaven über eine Zeit von etwa 60 Minuten aufrecht erhalten, und man erhält nach langsamer Abkühlung und Entnahme der Prothese aus dem Autoklaven auf dem in Fig. 2 mit 34 bezeichneten Guß-Grundkörper aus der Co-Cr-Mo-Legierung eine kompaktierte Keramikschicht 36, die frei von Poren ist und eine Dichte von 99,7% der durch vollständiges Verdichten erhaltbaren theoretischen Dichte aufweist. Nach dem heißisostatischen Pressen wird die durch Tauchimprägnierung hergestellte "provisorische" Arbeitsversiegelung wieder entfernt, z. B. durch Strahlen mit feinen scharfkantigen Aluminiumoxidpartikeln.

Gleich nach welcher der drei oben geschilderten Versiegelungsmethoden man vorgeht, durch die Keramikschicht 36 ist die Oberfläche des Grundkörpers 34 dauerhaft elektrisch und chemisch isoliert.

Auf die Keramikschicht 36 wird anschließend durch Plasmaspritzen eine hohe poröse Haftschrift 44 aus Hydroxylapatit aufgespritzt. Diese begünstigt mit ihrer großen Oberfläche das Anwachsen von Spongiosa.

Die Dicke der Hydroxylapatitschicht beträgt 5 bis 150 µ, vorzugsweise 30 bis 50 µ.

Die so erhaltene beschichtete Prothese wird in Heißdampf sterilisiert und dann sterilisiert verpackt.

Da die Keramikschicht 36 aufgrund ihrer Dicke und der speziellen Materialwahl schlagfest ist, bleibt die durch sie gebildete Flüssigkeitssperre auch dann erhalten, wenn die Prothese unsachgemäß gelagert oder transportiert wird oder zu Boden fällt.

#### Patentansprüche

1. Prothese mit einem metallischen Grundkörper und mit einer auf diesen aufgetragenen mineralischen Beschichtung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mineralische Beschichtung eine Metalloxid-Schutzschicht (36) mit einer Dicke von etwa 50 µ bis etwa 350 µ, vorzugsweise 70 µ bis 120 µ aufweist, die durch thermisches Spritzen, z. B. Plasmaspritzen oder Flammshockspritzen, auf den Grundkörper (34) aufgetragen ist und bei der die Porosität zumindest bei der Oberfläche durch eine mineralische Versiegelung (42) und/oder isostatisches Heißpressen beseitigt ist.
2. Prothese nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxid-Schutzschicht (36) eine Mischung als Aluminiumoxid und Titandioxid ist.
3. Prothese nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidmischung etwa 60 Gew.-% Aluminiumoxid und 40 Gew.-% Titandioxid aufweist.
4. Prothese nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxid-Schutzschicht (36) eine Mischung aus Zirkondioxid und Cerdioxid ist.
5. Prothese nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mindestens 85 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 92 Gew.-% Zirkondioxid, Rest Cerdioxid aufweist.
6. Prothese nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichte der durch Heißpressen kompaktierten Metalloxid-Schutzschicht (36) über 99%, vorzugsweise etwa 99,7%

der Dichte des ideal massiven Keramikmaterials beträgt.

7. Prothese nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralische Versiegelung (42) eine verrieselte Imprägnierung auf Silikatbasis oder Metalloxidbasis aufweist.

8. Prothese nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralische Versiegelung (42) eine Schmelzimprägnierung auf Silikatbasis oder Metalloxidbasis aufweist.

9. Prothese nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzimprägnierung ein Flußmittel zugesetzt ist.

10. Prothese nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine auf eine Metalloxid-Schutzschicht (36) durch thermisches Spritzen, vorzugsweise Plasmaspritzen, aufgetragene poröse Haftschrift (44) aus Hydroxylapatit.

11. Verfahren zum Herstellen einer Prothese nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das heißisostatische Pressen bei etwa 1400°C und etwa 2000 bar erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das zum thermischen Spritzen verwendete Metalloxidpulver agglomeriert ist und vorzugsweise eine Körnung von etwa 40 bis 50 µ aufweist, wobei der Durchmesser der einzelnen Metalloxidpartikel etwa 5 bis 6 µ, vorzugsweise etwa 5,6 µ beträgt.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

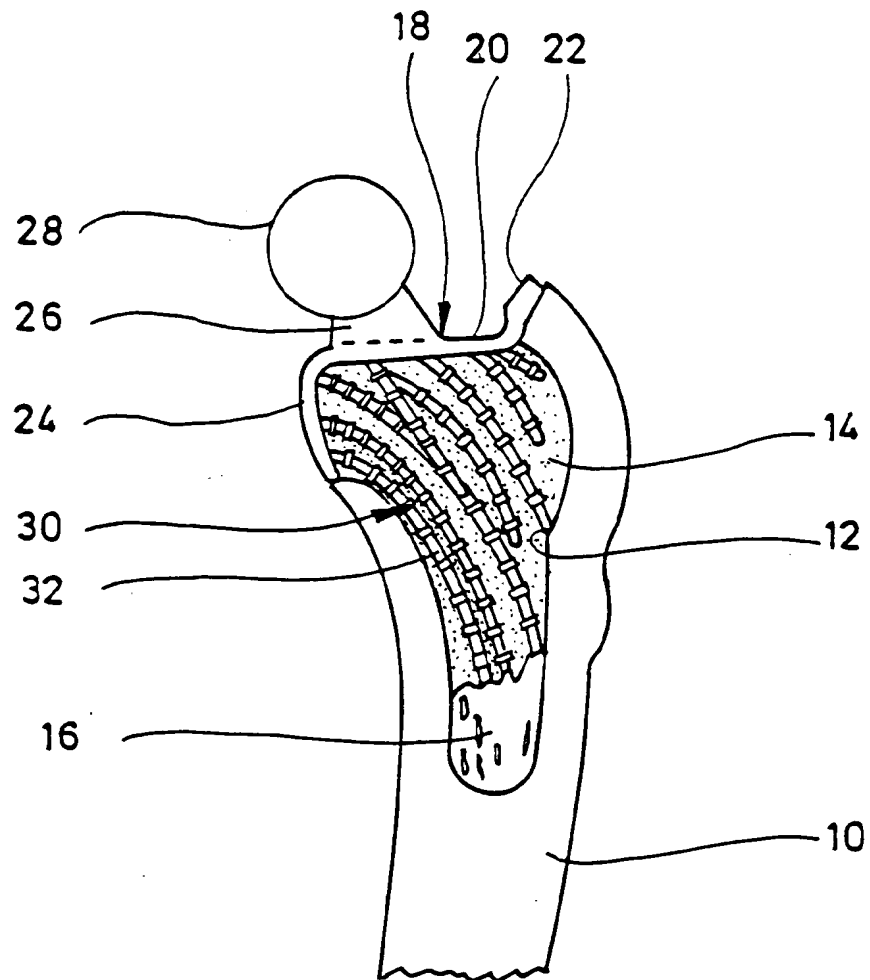


Fig. 1

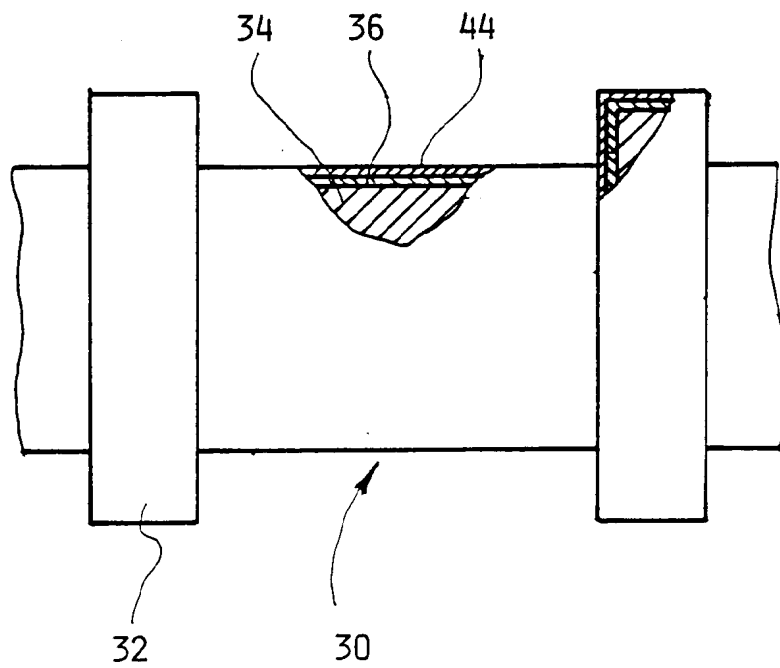


FIG. 2

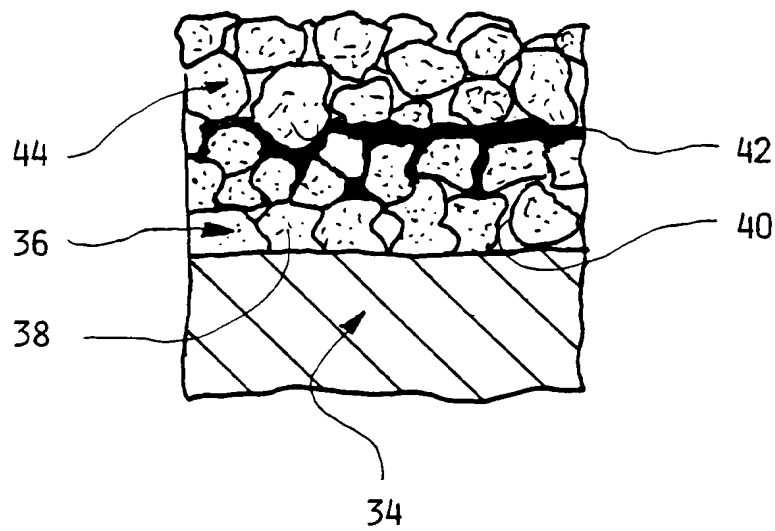


FIG. 3